



404017

210  
L 0 T 0

P.- 51.430  
B-7402 L ED/EF

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUSCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SOCIÉTÉ DES MINES ET FONDERIES DE ZINC DE  
LA VIEILLE MONTAGNE

sociedad anónima belga

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>B08B</u>

con domicilio en B-4900 Angleur, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES DE SULFATO DE CINC"  
(Clase Internacional G01g)

13.7.72  
MCM

404917

P.-51.430

15



La presente invención se refiere a la eliminación, por cementación con polvo de cinc, de las impurezas contenidas en las soluciones de sulfato de cinc destinadas a la producción de cinc por electrolisis.

5 Es sabido que la presencia de ciertas impurezas en concentraciones muy bajas en las soluciones de electrolisis puede provocar muy grandes dificultades en la electrolisis propiamente dicha, ya que influyen desfavorablemente en el rendimiento farádico.

10 Por otra parte, estas soluciones contienen igualmente otras impurezas, en concentraciones tales que el cinc producido estaría contaminado si no fuesen eliminadas previamente estas impurezas.

Ordinariamente intervienen dos tipos de procedimientos, uno a continuación de otro, para la purificación de dichas soluciones de sulfato de cinc.

El primer tipo de procedimiento comprende una purificación de la solución por oxidación e hidrólisis: en el curso de la lixiviación propiamente dicha se efectúan la oxidación y la coprecipitación con hierro férrico, que actúa como arrastrador, de todas las impurezas cuyo pH de hidrólisis es más bajo que el del cinc (5,4 en las condiciones de trabajo habituales). Ello permite eliminar la mayor parte del hierro, del arsénico, del antimonio, del germanio, del estaño y de otros elementos.

25  
5.7.72.

404917



Sin embargo, la solución de sulfato de cinc contiene aún algunas de estas impurezas, sobre todo antimonio en cantidades demasiado elevadas, igual que otras impurezas que no han podido ser eliminadas por oxidación e hidrólisis, a saber, el cobre, el cadmio, el cobalto, el níquel, el talio.

La eliminación de estas impurezas restantes constituye el objeto del segundo tipo de procedimiento.

Este procedimiento consiste en una cementación, con polvo de cinc, de los elementos a eliminar de la solución.

Los elementos metálicos antes citados son netamente más electropositivos que el cinc, si bien su cementación no debería provocar ninguna dificultad. La cementación del níquel, y sobre todo la del cobalto, resulta sin embargo ser difícil, y necesita ciertos artificios. Así, el cobalto no se deja cementar industrialmente con polvo de cinc más que a temperatura relativamente elevada (70 a 100°C), en presencia de un exceso de cinc y de otros elementos susceptibles de catalizar esta reacción.

Por otra parte, se comprueba que la presencia del cobre acompañado por antimonio, arsénico o estaño es siempre necesaria para obtener una eliminación del cobalto. En la práctica, los pares de elementos más utilizados son el cobre y el antimonio o el cobre y el arsénico.

25  
5.7.72.

404917



Sin embargo, la necesidad de la presencia de cobre para la eliminación del cobalto presenta grandes inconvenientes, sobre todo durante el nuevo tratamiento del cemento de purificación. En efecto, las soluciones industriales procedentes de la lixiviación de minerales, y que deben ser sometidas a la purificación, contienen en general elementos tales como el cobre y el cadmio. Si se desea conservar el cobre en solución, como catalizador para la operación de purificación del cobalto, se deduce de los potenciales electroquímicos que todos los elementos más electronegativos que él quedarán igualmente en solución, sobre todo el cadmio.

Se ha considerado la eliminación completa del cobre y del cadmio por cementación con polvo de cinc, y la adición posterior intencionada del cobre necesario para la cementación del cobalto, en forma soluble tal como el sulfato.

Se trata en ese caso de un procedimiento costoso y complicado, que en la práctica no se ha utilizado nunca.

En efecto, necesita para la eliminación del cobalto cantidades importantes de cobre, de 200 mg/litro cuando se aprovecha el par de elementos cobre y antimonio, y de más de 500 mg/litro cuando se aprovecha el par de elementos cobre y arsénico.

25  
5.7.72.



El cemento de purificación contiene necesariamente, por tanto, cobre, cadmio y cobalto, así como cinc añadido en exceso. El nuevo tratamiento de este cemento no es fácil, aunque sea económicamente interesante  
5 recuperar de él separadamente el cinc, el cadmio y el cobre. En principio, la disolución con ayuda de ácido diluído se hace según la reacción:



10 Por ser electropositivo, el cobre no puede ser solubilizado por tal reacción en ausencia de oxidante.

Entre los otros tres elementos, el exceso de cinc se deja solubilizar en su mayor parte, sin demasiadas dificultades. Por el contrario, la separación del  
15 cadmio y del cobalto es netamente más difícil, ya que estos dos elementos tienen potenciales electroquímicos normales muy próximos, de manera que su solubilización con ayuda de ácido es muy poco selectiva. Por tanto, hay que contentarse con una solución de compromiso, y aceptar que  
20 el cemento de cobre final contenga aún cadmio, mientras que la solución cadmífera contiene una cantidad de cobalto no despreciable. Bien a menudo, tras la recuperación del cadmio, la solución cadmífera debe ser sometida a una operación de descobaltado, si se desea evitar que el contenido de cobalto en las soluciones residuales alcance ni

25  
5.7.72.

404917

15 JUN



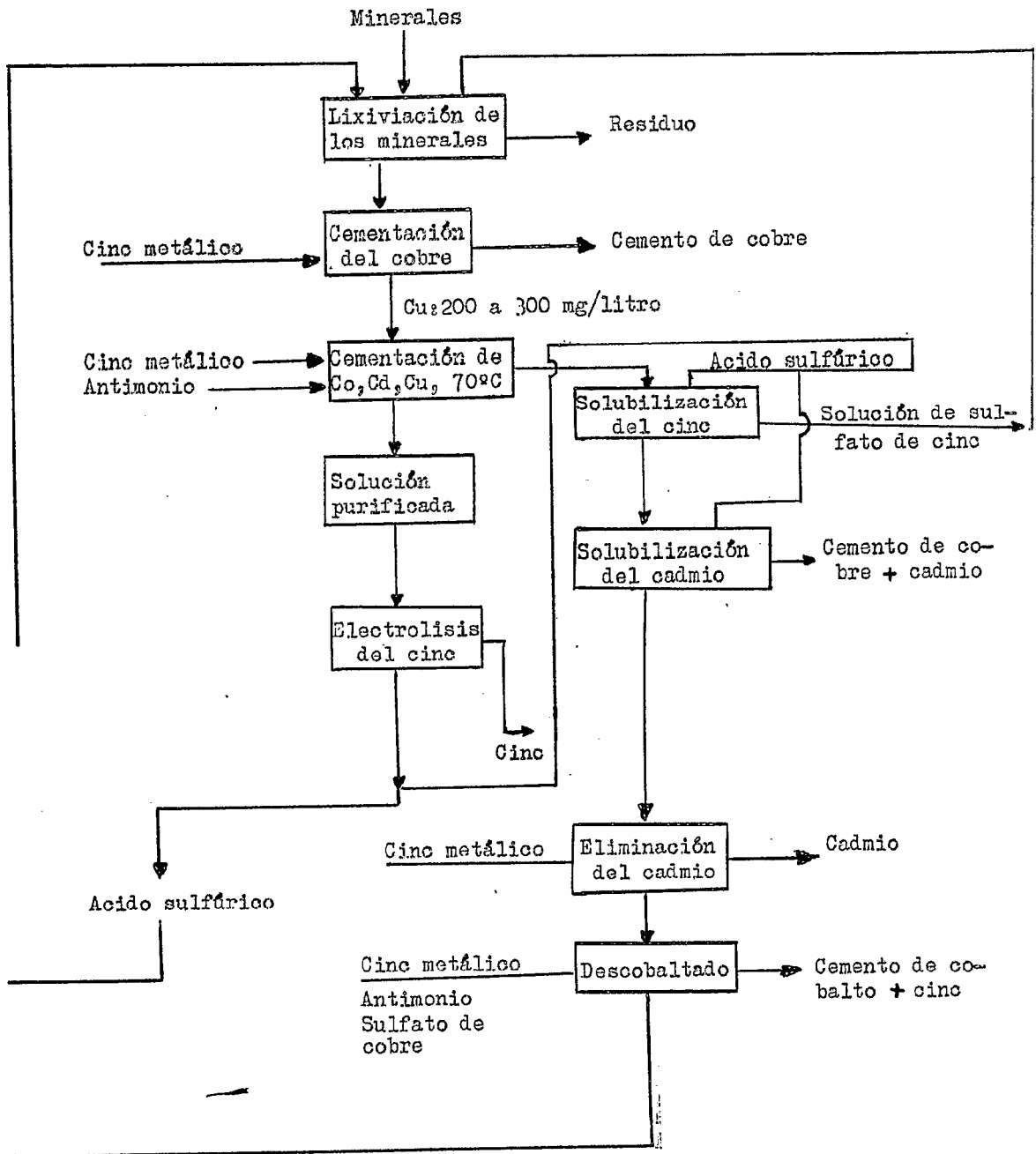
veles prohibitivos.

A continuación se resume, con ayuda del organigrama nº 1, el procedimiento de purificación habitual por cementación de las soluciones de sulfato de cinc.

5

5.7.72.

404917



5.7.72.

404917



Organigrama nº 1

El organigrama nº 1 supone que los minerales tratados contienen suficiente cobre para dar soluciones que tienen un contenido de este elemento superior a  
5 200 mg/litro, lo que necesita una cementación previa para ajustar el contenido de cobre a este valor en el momento de la purificación propiamente dicha.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que, bajo ciertas condiciones de trabajo, la  
10 presencia de cobre no es necesaria para ayudar a la eliminación del cobalto mediante polvo de cinc.

Así, la presente invención proporciona un procedimiento para purificar una solución de sulfato de cinc que procede de la lixiviación de minerales de cinc,  
15 en la que ha sido previamente purificada por coprecipitación de las impurezas hidrolizables con hidróxido de hierro, caracterizado porque se añade cinc metálico a la solución así purificada una primera vez, en cantidad tal que se elimina por cementación la totalidad del cobre y  
20 del cadmio presentes, se separa el cemento de cobre y de cadmio de la solución, se lleva esta última a una temperatura comprendida entre 80°C y su punto de ebullición, y se le añade un compuesto de antimonio y polvo de cinc en las cantidades deseadas para eliminar el cobalto y las  
25 otras impurezas de la solución de sulfato de cinc, siendo

5.7.72.

404917

15 JUL 1972



separado de dicha solución el cemento de cobalto y otras impurezas.

5 Ha demostrado ser más eficaz poner previamente al polvo de cinc en suspensión en un poco de agua, antes de añadirle a la solución. En estas condiciones, el cobalto y las otras impurezas aún presentes son eliminados completamente, en general en menos de 2 horas.

10 Tras la separación del cemento cobaltífero, la solución de sulfato de cinc, una vez enfriada, se presta a la electrolisis para recuperar el cinc que se halla en ella.

Las cantidades de antimonio y polvo de cinc añadidas dependen sobre todo de la cantidad de cobalto a eliminar y de la cantidad de polvo de cinc utilizado.

15 De preferencia, la proporción entre la cantidad de antimonio y la cantidad de polvo de cinc añadidos está comprendida entre 0,1 mg/g y 1 mg/g.

También de preferencia, el antimonio es añadido en forma de óxido,  $Sb_2O_3$ .

20 Como polvo de cinc para la cementación del cobalto se pueden utilizar los dos tipos principales, a saber, los polvos obtenidos por condensación de vapor de cinc y los polvos obtenidos por dispersión de un chorro de cinc líquido en diversos flúidos (por ejemplo aire). Es deseable que estos polvos contengan una cierta canti-

25  
5.7.72.

404917

15 191



dad de plomo, de preferencia del orden de 1% en peso.

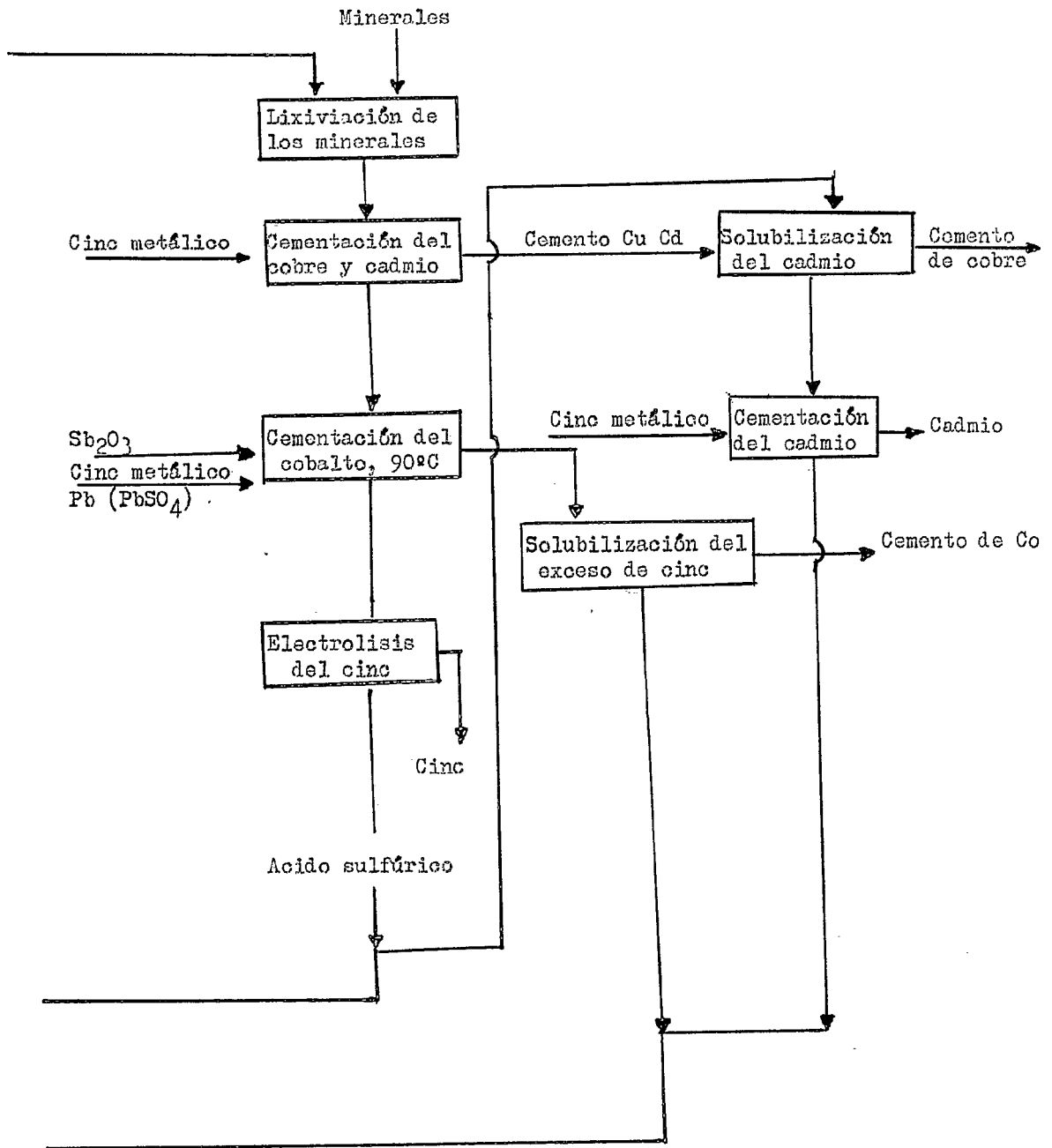
5 Cuando el polvo de cinc está desprovisto de plomo, o cuando la cantidad de plomo que ya se halla en él es insuficiente, se puede poner remedio a esto añadiendo a la solución a purificar, al mismo tiempo que el compuesto de antimonio pero antes de la adición del polvo de cinc, una cierta cantidad de plomo en forma de sales.

10 El plomo, en forma de sal soluble o insoluble, mejora sobre todo la eliminación del antimonio y del talio.

El procedimiento simplificado según la invención se resume con ayuda del organigrama nº 2 que se presenta a continuación.

5.7.72.

404917



5.7.72.

404917

15 JUL.



Organigrama nº 2

A continuación se describe la invención con más detalles en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

5 A la solución procedente de la lixiviación de minerales, que está a una temperatura de 50°C, se añade en cuatro veces, separadas por intervalos de 10 minutos, un total de 2 g/litro de polvo de cinc. Se continúa la agitación durante media hora tras la última adición de  
10 cinc. Se separa de la solución por filtración el cemento obtenido.

Los contenidos de diversos elementos en la solución, antes y después de la operación, son los siguientes:

15	<u>Elemento</u>	<u>Contenido antes</u>	<u>Contenido después</u>
	Cu	690 mg/litro	< 1 mg/litro
	Cd	774 mg/litro	< 0,2 mg/litro
	Sb	0,35 mg/litro	0,1 mg/litro
	Co	60 mg/litro	57,5 mg/litro
20	Tl	12 mg/litro	0,95 mg/litro

El cemento obtenido tiene el análisis siguiente:

Zn	35%
Cu	6%
Cd	7%

25  
5.7.72.

404917

15 III



La solución filtrada es llevada a una temperatura de 90°C. Se le añade antimonio en forma de  $Sb_2O_3$  (1,2 mg/litro) y 4 g/litro de polvo de cinc, que contiene 0,9% de plomo y que procede de la condensación de vapores de cinc. Tras 2 horas de agitación se valora el cobalto, cuya concentración es menor que 0,05 g/litro. Se detiene la agitación y se separa por filtración un cemento que contiene el cobalto.

La solución así purificada puede servir para producir cinc por electrolisis.

Se tratan de nuevo los dos cementos obtenidos:

a) El cemento de primera purificación, que contiene 35% de Zn, 6% de Cu y 7% de Cd, es atacado de nuevo con ácido sulfúrico a una temperatura de 60°C, con una acidez final de 7,5 g/litro, durante 48 horas.

Tras el nuevo tratamiento, se separa la solución que contiene el cadmio del cemento que contiene el cobre:

Análisis de la solución: Cu: 0,22 mg/litro

Cd: 28,3 g/litro

Análisis del cemento atacado: Cu: 42,6%

Zn: 7,78%

Cd: 0,65%

25  
5.7.72.

Se saca la conclusión de que el cadmio es

404917



recuperado en más del 99%.

b) El cemento de segunda purificación, que contiene cinc y cobalto, es tratado de nuevo como sigue:

El cemento de 34 litros de solución, a los  
5 que se habían añadido 4 g/litro de polvo de cinc para extraer el cobalto, es tratado de nuevo durante 6 horas y media a una temperatura de 60°C y a un pH comprendido entre 2 y 3,5, mediante ácido sulfúrico. Tras este tratamiento se obtienen 4,5 g de cemento de cobalto atacado,  
10 que contiene 38,5% de cobalto y 17% de Zn, y 2,90 litros de solución que contiene 9 mg/litro de cobalto.

Se saca la conclusión de que se ha solubilizado de nuevo menos del 2% de cobalto, y que se ha solubilizado de nuevo más del 99% del cinc, añadido en forma  
15 de polvo.

#### Ejemplo 2

#### Comparación de polvos de cinc para la cementación del cobalto

20 Los ensayos han sido efectuados con una solución industrial de la que se han eliminado el cobre y el cadmio como en el ejemplo 1.

Se utilizan cuatro polvos diferentes, a saber:

25 - Polvo A: polvo procedente de la condensación de vapores  
5.7.72:

404917

5 JUL



de cinc y que no contiene plomo;

- Polvo B: polvo procedente de la condensación de vapores de cinc, y que contiene 0,91% de plomo;
- Polvo C: polvo procedente del soplado de un chorro líquido de cinc, y que no contiene plomo;
- Polvo D: polvo procedente del soplado de un chorro líquido de cinc, y que contiene 0,97% de plomo.

5

5.7.72.

5.7.72.

Resultado de los ensayos

	Polvo A	Polvo B	Polvo C	Polvo D
Temperatura	90°C	90°C	90°C	90°C
Cantidad de $Sb_2O_3$ añadido, mg/litro	1,2	1,2	1,2	1,2
Cantidad de Zn añadido, g/litro	4	4	4	4
Contenidos de cobalto, mg/litro:				
inicial	48	48	50	48
tras media hora	3,56	4	34,4	22,4
" 1 hora	0,24	0,7	23,6	10,6
" 2 horas	3,6	0,05	14	1,3
" 3 horas	> 3,6	0,05	8,4	0,3
" 4 horas	> 3,6	0,05	6	0,06
" 5 horas	> 3,6	0,05	5,4	< 0,05

404917

15





Ejemplo 3

Comportamiento de un polvo de cinc que no contiene plomo, tal cual (columna de la izquierda) y tras adición de plomo (columna de la derecha)

5 Los ensayos se efectúan con la solución industrial, de la que se han eliminado el cobre y el cadmio, con el polvo C del ejemplo nº 2.

		Polvo C	Polvo C
10	Temperatura	90±0	90±0
	Cantidad de $Sb_2O_3$ añadido, en mg/litro	3,6	3,6
	Cantidad de Zn añadido, en g/litro	5	5
	Cantidad de Pb (mg/litro) añadido en forma de acetato	0	50
15	Contenidos de cobalto (mg/litro):		
	inicial	48,5	52
	tras media hora	29,4	16,2
	" 1 hora	16	4,35
	" 2 horas	5,2	0,32
20	" 3 horas	1,25	< 0,05
	" 4 horas	0,56	< 0,05
	" 5 horas	0,21	< 0,05

25  
5.7.72.

Los ensayos muestran claramente que el plo

404917



mo permite una eliminación más rápida y más completa del cobalto.

Ejemplo 4

5 Influencia de la cantidad de cobalto presente en solución  
sobre la cantidad de antimonio y cinc que es necesario  
añadir

Los ensayos se han efectuado con el polvo B con la solución industrial, de la que se han eliminado el cobre y el cadmio.

5.7.72.

404917



	Polvo B	Polvo B	Polvo B	Polvo B
Temperatura	90±0	90±0	90±0	90±0
Cantidad de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> añadido, mg/litro	0,6	0,6	0,6	1,2
Cantidad de Zn añadido, en g/litro	3	3	3	4
Contenidos de cobalto, mg/litro:				
inicial	8,6	47,5		48
tras media hora	2,1	28		4
tras 1 hora	0,21	21		0,7
" 2 horas	<0,05	28		<0,05
" 3 horas	<0,05	35		<0,05
" 4 horas	<0,05	35		<0,05
" 5 horas	<0,05	35		<0,05

5.7.72.

404917



La tabla anterior muestra claramente, por una parte, el efecto favorable de un aumento de la cantidad de cinc (comparación entre las columnas tercera y cuarta), y, por otra parte, el efecto, aún más favorable, del aumento de la concentración de  $Sb_2O_3$ .

Ejemplo 5

Influencia de la adición de una sal de plomo sobre la eliminación de otras impurezas, en la cementación del cobalto

Estos ensayos han sido efectuados mediante el polvo D, que contiene 0,97% de plomo.

5.7.72.

404917



5

Tipo de polvo	Polvo D			Polvo D		
Temperatura	90±0C			90±0C		
Cantidad de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> añadido, mg/litro	2,4			2,4		
Cantidad de Zn añadido, g/litro	5			5		
Cantidad de sulfato de plomo añadido, en mg/litro	100 mg/litro			100 mg/litro		
Contenidos	Co, mg/litro	Pb, mg/litro	Mn, mg/litro	Co, mg/litro	Pb, mg/litro	Mn, mg/litro
Inicial	56	7	9,7	56	2	9,7
Tras media hora	1	1	-0,825	19,8	0,038	-0,235
" 1 hora	< 0,05	< 0,05	0,795	2,85	0,040	0,130
" 2 horas	< 0,05	< 0,05	0,580	0,05	0,042	0,170
" 3 horas	< 0,05	< 0,05	0,620	< 0,05	0,028	0,150
" 4 horas	< 0,05	< 0,05	0,620	< 0,05	0,017	0,140
" 5 horas	< 0,05	< 0,05	0,620	< 0,05	0,009	0,009

5.7.72.

I N I

404917

15 JUL. 1972



Se ve que el hecho de añadir una sal de plomo a una solución de polvo D influye favorablemente en la eliminación de impurezas distintas del cobalto, sobre todo el talio y el antimonio, en la cementación del cobalto. Ello es sorprendente, si se considera que el polvo D ya contiene 0,97% de plomo.

Evidentemente, la invención no está limitada a los detalles dados anteriormente. Se puede aportar a ellos cualquier modificación que caiga dentro del ámbito de las reivindicaciones siguientes:

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 16 de Mayo de 1.972 , bajo el Nº D 43706 (Lieja) se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

13.7.72  
MCM

404917



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para purificar soluciones de sulfato de cinc procedentes de la lixiviación de minerales de cinc, en la que han sido previamente purificadas por coprecipitación de las impurezas hidrolizables con hidróxido de hierro, caracterizado porque se añade a la solución, así purificada una primera vez, cinc metálico en cantidad tal que se elimina por cementación la totalidad del cobre y del cadmio presentes, se separa a continuación el cemento de cobre y de cadmio de la solución, se lleva a esta solución a una temperatura comprendida entre 80°C y su punto de ebullición, y se le añade un compuesto de antimonio y polvo de cinc, en las cantidades deseadas para eliminar el cobalto y las demás impurezas de la solución de sulfato de cinc, siendo separado de dicha solución el cemento de cobalto y otras impurezas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cinc metálico es añadido en forma de polvo puesto previamente en suspensión en un poco de agua.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción

21  
5.7.72.

MM

404917

13 Jul.



entre la cantidad de antimonio y la cantidad de polvo de cinc añadidos está comprendida entre 0,1 mg/g y 1 mg/g.

5 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el antimonio es añadido en forma de óxido  $Sb_2O_3$ .

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de polvo de cinc añadido a la solución purificada, tras eliminación del cobre y del cadmio, está comprendida entre 1 y 6 g/litro.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polvo de cinc utilizado contiene plomo en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2%.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se añade una sal de plomo al mismo tiempo que el óxido de antimonio y antes que el polvo de cinc, a la solución purificada liberada del cobre y del cadmio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la sal de plomo añadida es sulfato de plomo.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de sulfato de plomo  
5.7.72.

*NR*

404917

15 JUL



añadido es de 100 mg/litro.

10.- Procedimiento para purificar soluciones de sulfato de cinc.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL. 1932

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Per Poder *Arte*

13.7.72  
MCM

- 25 -

*M*